

Requested Patent: FR1457172A

Title:

PROCESS FOR PRODUCING PHOTOGRAPHIC COLOURED IMAGES AND  
COLOUR COUPLERS FOR USE THEREIN ;

Abstracted Patent: GB1111554 ;

Publication Date: 1968-05-01 ;

Inventor(s): ;

Applicant(s): FERRANIA SPA ;

Application Number: GB19650052601 19651210 ;

Priority Number(s): IT19640026509 19641212 ;

IPC Classification: ;

Equivalents: BE673522 ;

**ABSTRACT:**

The invention relates to colour couplers having the general formula wherein X represents hydrogen, one or more halogen atoms or methyl or sulphonic group substituted in the 4-, 5- or 6-positions of the benzene nucleus A, Y represents a group -NH-CO, -CO-NH-, -NH-SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-, R represents H, an alkyl or aryl group which may be substituted by one or more solubilizing groups and/or one or more linear or branched alkyl group. Many examples are given.

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 41.456

Classification internationale :



457.172

G 03 e

Procédé pour la production d'images photographiques en couleurs et matériel photographique correspondant. (Invention : Remo MAGAGNOLI et Enzo CORALUPPI.)

Société dite : FERRANIA S. P. A. résidant en Italie.

Demandé le 8 décembre 1965, à 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 19 septembre 1966.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 44 du 28 octobre 1966.)

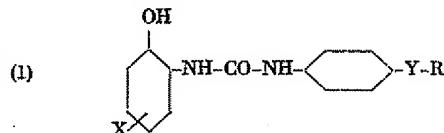
(*Demande de brevet déposée en Italie le 12 décembre 1964, sous le n° 26.509/64, au nom de la demanderesse.*)

L'invention est relative à un procédé pour la production d'images photographiques en couleurs dans les tons bleu-vert, par développement chromogène, ainsi qu'à un matériel photographique pour la mise en œuvre de ce procédé.

Pour obtenir des images bleues-vertes, on utilise, comme on le sait, des formateurs de colorants (copulants) o-naphtholiques et phénoliques substitués en position 2 et 3 par rapport à OH, en général avec des groupes carbonamidiques, acylaminiques, sulfonamidiques ou sulfonacylamidiques. Parmi ces composés, on préfère toujours la série des naphthols, du fait que les copulants dérivés des phénols donnent naissance par développement chromogène, comme on le sait, à des colorants qui sont peu stables à la lumière; en outre, les matériaux photographiques contenant ces colorants, une fois développés, et en particulier les épreuves sur papier, présentent avec le temps l'inconvénient d'une nette tendance à jaunir à la lumière du jour, par suite de la présence du copulant résiduel.

Dans le brevet Allemagne DAS n° 1.163.144 du 6 novembre 1962, il est indiqué, à titre de copulants pour le cyano, des 2-uréido-phénols qui auraient la propriété de remédier aux inconvénients connus ci-dessus mentionnés. La demanderesse connaît bien les composés du type indiqué dans ce brevet antérieur, mais elle n'a pas jugé qu'ils étaient utilement applicables, à cause du maximum d'absorption extrêmement retardé des colorants qui en dérivent par développement chromogène. Ce maximum, dans les colorants issus des copulants à incorporer dans l'émulsion, se situe en effet entre 610 et 640 m $\mu$ , avec des pointes jusqu'à 645 m $\mu$ , ce qui rend pratiquement inutilisables ces copulants pour un procédé de photographie en couleurs selon la technique soustractive.

Or, il a été trouvé que des dérivés des 2-uréido-phénols de formule générale :



où X représente l'hydrogène, un ou plusieurs substituants en position 4, 5, 6 du noyau arylique, par exemple des atomes d'halogènes, ou des groupes méthyliques, sulfoniques, etc.;

Y représente les groupements -NH-CO-, -CO-NH-, -NHSO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NH-;

R représente H, un radical alcoyle ou un radical arylique qui peut avoir des substituants tels qu'un ou plusieurs groupes solubilisants et/ou une ou plusieurs chaînes alaphatiques linéaires ou ramifiées,

donnent, par réaction avec les produits d'oxydation d'un révélateur chromogène, tel par exemple que la p-diéthylaminoaniline, des colorants bleus-verts qui joignent à une grande stabilité à la lumière une courbe d'absorption dont le maximum est centré dans la zone spectrale demandée par la majeure partie des matériaux en couleurs réalisés selon le procédé soustractive trichromique.

On a reporté dans les tableaux suivants, à titre comparatif, dans la colonne I, les copulants répondant à la formule générale du brevet antérieur et, dans la colonne II, des copulants répondant à la formule générale de la présente invention, avec les maxima correspondants d'absorption des colorants issus de ces copulants par développement chromogène.

(*Voir tableau, pages suivantes*)

Les copulants énumérés dans le tableau sous les numéros I à XVIII ont été préparés de la manière suivante.

*Copulant I.* — 10,9 g de o-aminophénol sont dissous dans le dioxane. A la solution chaude, on

TABLEAU

Números	Colonne I	Maximum d'absorption m <sup>μ</sup>	Nombres	Colonne II		Maximum d'absorption m <sup>μ</sup>
				Colonne I	Colonne II	
1		650	I			668
			II			657
			III			662
2		630	IV			680
3		640	V			655

4		672	VI		695
5		627	VII		667
			VIII		655
			IX		655
			X		652

Números	Catalina I	Número	Maximum d'absorption m $\mu$	Catalina II	Número	Maximum d'absorption m $\mu$
6		XI	630			668
					XII	658
7			618		XIII	648
					XIV	655

<p style="text-align: center;">XV</p>	<p style="text-align: center;">XVI</p>	<p style="text-align: center;">XVII</p>	<p style="text-align: center;">XVIII</p>
<p style="text-align: center;">8</p>	<p style="text-align: center;">608</p>	<p style="text-align: center;">656</p>	<p style="text-align: center;">640</p>

ajoute 21,75 g de p-chlorosulfo-phényl-isocyanate et on laisse chauffer au reflux pendant une heure. La solution obtenue est versée dans une solution bouillante de 7,45 g d'aniline dans le dioxane et la pyridine. Après purification à l'éthanol-eau, on isole 36 g d'un produit à point de fusion 203-205 °C.

*Copulant II.* — 2,43 g de 2-p'-amino-phényluréido-phénol sont mis en suspension dans le dioxane et la pyridine, et additionnés de 1,4 g de chlorure de benzoyle. On chauffe au reflux. On laisse décanter la solution et on la verse dans l'acide chlorhydrique dilué. On obtient 3,5 g d'un produit qui est ensuite purifié, à l'aide d'une solution hydro-alcoolique, jusqu'à l'obtention d'un produit agglutinant à 190 °C.

On prépare le 2-p'-amino-phényluréidophénol par réduction d'une solution alcoolique du dérivé nitré par l'hydrogène à la température ambiante, en utilisant du carbone au palladium comme catalyseur. Le produit s'agglomère à 200 °C.

Le 2-p'-nitro-phényluréidophénol est obtenu à son tour en dissolvant 10,9 g de o-aminophénol dans le dioxane. A la solution à 15-16 °C, on ajoute 16,4 g de p-nitrophényl-isocyanate en solution dans le dioxane. Après purification à l'éthanol-eau, on isole 25 g d'un produit à P.F. 213-215 °C.

*Copulant III.* — 2,43 g de 2-p'-aminophényl-uréidophénol sont dissous dans la pyridine. A la solution on ajoute 1,9 g de p-sulfochlorure de toluène, on laisse au reflux pendant une heure et on verse ensuite dans l'acide chlorhydrique dilué. On obtient 3,6 g d'un produit qui est ensuite purifié à l'éthanol-eau, jusqu'à l'obtention d'un produit à P.F. 183-186 °C.

*Copulant IV.* — Il est séparé en procédant de même que pour le copulant I, en utilisant le 2-amino-4-chlorophénol à la place du o-aminophénol; on obtient un produit ayant un P.F. 205-207 °C.

*Copulant V.* — Il est obtenu selon le même procédé que le copulant I, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthylphénol. Après purification on obtient un produit à P.F. 192-193 °C.

*Copulant VI.* — Il est obtenu en procédant comme pour le copulant I, en utilisant le 2-amino-5-méthyl-4,6-dichlorophénol à la place de l'o-aminophénol. Le produit obtenu présente un P.F. de 232-234 °C.

*Copulant VII.* — 10,9 g de o-aminophénol sont dissous dans le dioxane. A la solution chaude, on ajoute 21,75 g de p-chlorosulfophénylisocyanate et on laisse au reflux pendant une heure. La solution est versée dans une solution bouillante de 24,83 g de p-dodécyylaniline dans le dioxane et la pyridine. On isole 50 g d'un produit qui, après

suspension dans le benzol, présente un P.F. de 141-144 °C.

*Copulant VIII.* — La préparation est faite comme pour le copulant VII. Dans ce cas, on remplace la p-dodécyylaniline par l'acide 3-amino-5-stéaroylaminobenzoïque. On isole 63 g d'un produit, cristallisé par l'acétonitrile, à P.F. 154-158 °C.

*Copulant IX.* — 2,43 g de 2-p'-aminophényluréidophénol sont mis en suspension dans le dioxane, additionnés de 2,39 g de chlorure de m-chlorosulfobenzoyle et laissés au reflux pendant une heure. La solution obtenue est versée dans une solution bouillante de 3,76 g d'acide 3-amino-5-stéaroylaminobenzoïque dans le dioxane et la pyridine. Après purification à l'acétone, puis à l'éther de pétrole, on isole 7,6 g d'un produit à P.F. 158-162 °C.

*Copulant X.* — 2,43 g de 2-p'-aminophényluréidophénol sont mis en suspension dans le dioxane et la pyridine. A la température ambiante, on ajoute 6,21 g de 3-chlorosulfo-(3'-carboxy-5'-stéaroylamoно)-benzylanilide. On porte au reflux pendant une heure et on obtient une solution. On verse dans l'acide chlorhydrique dilué. 7,6 g de produit sont isolés à l'acétone et à l'éther de pétrole. P.F. 160-164 °C.

La 3-chlorosulfo-(3'-carboxy-5'-stéaroylamoно)-benzylanilide est préparée en chauffant à l'bullition une solution d'acide 3-amino-5-stéaroylaminobenzoïque dans l'acétone, additionnée d'un sulfobenzodichlorure, et en laissant au reflux pendant une heure. Après lavage à l'acétone, on obtient un produit à P.F. 198-200 °C.

*Copulant XI.* — On procède comme pour le copulant VII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-4-chlorophénol. On obtient un produit à P.F. 168-169 °C.

*Copulant XII.* — On procède comme pour le copulant VIII en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-4-chlorophénol. Après purification à l'éthanol et l'acétonitrile, on obtient un produit à P.F. 174-175 °C.

*Copulant XIII.* — 12,3 g de 2-amino-5-méthylphénol sont dissous dans le dioxane. A la solution chaude, on ajoute 21,7 g de p-chlorosulfophénylisocyanate et on laisse au reflux pendant une heure. La solution formée est versée dans une solution bouillante de 20,2 g de tétradécyamine dans le dioxane et la pyridine. On isole 50 g d'un produit qui, après cristallisation à l'acétonitrile, présente un P.F. de 148-152 °C.

*Copulant XIV.* — On procède comme pour le copulant VII en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthylphénol. Après purification au benzol et à l'éther de pétrole, on obtient un produit à P.F. 122-124 °C.

*Copulant XV.* — On le prépare comme le copu-

iant VIII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2-amino-5-méthylphénol. On obtient un produit à P.F. 162-164 °C.

*Copulant XVI.* — On le prépare comme le copulant XIII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2 - amino - 5 - méthyl - 4,6 - dichlorophénol; P.F. 126-130 °C.

*Copulant XVII.* — On procède comme pour le copulant VII, en utilisant le 2 - amino - 5 - méthyl - 4,6 - dichlorophénol à la place de l'o-aminophénol. Après cristallisation à l'acetonitrile, on obtient un produit à P.F. 193-195 °C.

*Copulant XVIII.* — On procède comme pour le copulant VIII, en remplaçant l'o-aminophénol par le 2 - amino - 5 - méthyl - 4,6 - dichlorophénol. P.F. 147-167 °C.

Tous les composés ci-dessus décris peuvent être utilisés pour la production d'images photographiques en couleurs selon le procédé du développement chromogène, en suivant des techniques connues illustrées par les exemples suivants.

*Exemple 1.* — Un échantillon de matériel photographique à émulsion à l'halogénure d'argent est exposé, puis traité dans un révélateur chromogène dont la composition est la suivante :

Carbonate de sodium anhydre, 20 g;  
Sulfite de sodium anhydre, 0,5 g;  
Sulfate de N,N - diéthyl - p - phénylène - diamine, 1 g;  
Copulant I, 1 g;  
Eau, q.s.p. 1 000 cm<sup>3</sup>.

Le matériel développé est rincé, puis traité dans un bain de blanchiment, rincé, fixé, rincé et séché. On obtient ainsi une image colorée en bleu-vert, due à la formation d'un colorant dont le maximum d'absorption se situe à 668 m $\mu$ .

De façon analogue, si on remplace, dans la composition du bain de développement, le copulant I par les copulants II, III, IV, V et VI, on obtient des images cyano, dues à des colorants dont les maxima d'absorption sont respectivement à 657, 662, 680, 655 et 695 m $\mu$ .

Selon le même procédé, on obtient à partir des composés 1, 2, 3 et 4 de la colonne 1 du tableau, des colorants dont le maximum d'absorption est respectivement situé à 650, 630, 640 et 672 m $\mu$ .

*Exemple 2.* — 10 g du copulant VIII sont mis en solution dans 20 cm<sup>3</sup> de méthanol, 15 cm<sup>3</sup> de solution 2N de NaOH et 250 cm<sup>3</sup> d'eau. Cette solution est ajoutée, selon la technique ordinaire, à 1 kg d'une émulsion photographique aux halogénures d'argent, laquelle est ensuite appliquée sur un support. Le matériel photosensible ainsi préparé est exposé, puis développé à l'aide d'un révélateur chromogène à la diéthyl-p-phénylène-diamine.

Après traitement de blanchiment et fixation, on

obtient, dans les parties exposées, une image d'un colorant bleu-vert, dont le maximum d'absorption est à 655 m $\mu$ .

De façon analogue on peut utiliser les copulants VII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII et XVIII qui, respectivement, donnent des colorants dont le maximum d'absorption se situe à 667, 655, 652, 668, 658, 648, 655, 640, 656, 668 et 652 m $\mu$ . Les composés 5, 6, 7 et 8 de la première colonne du tableau donnent par contre des colorants dont le maximum d'absorption est respectivement à 627, 630, 618 et 608 m $\mu$ .

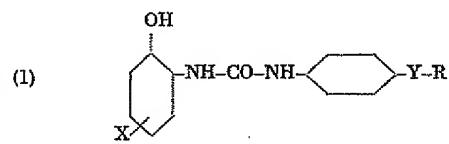
*Exemple 3.* — Les copulants VII, XI, XIII et XVI peuvent être également utilisés de la manière suivante.

10 g du copulant sont dissous à 50 °C dans 20 cm<sup>3</sup> de dibutylphthalate et 60 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle. Cette solution est ajoutée à 200 cm<sup>3</sup> d'une solution à 4 % d'une gélatine inerte contenant également 10 cm<sup>3</sup> de solution à 10 % de Tergitol 4 (tétradécylique-sulfonate de sodium produit par l'Union Carbide Corporation). Le tout est passé dans un homogénéiseur convenable et la dispersion obtenue est ajoutée à 1 kg d'une émulsion photographique aux halogénures d'argent, qui est ensuite appliquée sur un support. Le matériel photosensible ainsi obtenu est exposé, puis développé à l'aide d'un révélateur chromogène à la diéthyl-p-phénylène-diamine. Après traitement de blanchiment et fixation, on obtient, sur les parties exposées, une image bleu-vert due à la formation des colorants dont les maxima d'absorption ont déjà été indiqués à propos de l'exemple 2.

#### RÉSUMÉ

L'invention est relative à un procédé pour l'obtention d'images photographiques en couleurs par développement chromogène de couches d'émulsions aux halogénures d'argent en présence de copulants de la série phénolique, ce procédé présentant les caractéristiques suivantes :

1° On utilise comme copulants, des composés répondant à la formule générale :



dans laquelle :

X représente l'hydrogène, un ou plusieurs substituants en position 4, 5, 6 du noyau aryle, tels qu'un atome d'halogène, ou des groupes méthyles, sulfoniques, etc.;

Y représente les groupements  $\text{NH}\text{-CO}_2$ ,  $\text{CO}\text{-NH}_2$ ,  $\text{NH}\text{-SO}_2\text{NH}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}_2$ .

R représente H, un radical alcoyle ou un radical aryle qui peut avoir des substituants, par exemple un ou plusieurs groupes solubilisants et/ou

une ou plusieurs chaînes aliphatiques linéaires ou ramifiées.

2<sup>o</sup> L'invention est relative à des images photographiques obtenues par le procédé selon 1<sup>o</sup>,

Société dite : FERRANIA S. P. A.

Par procuration :

PLASSERAUD, DEVANT, GUTMANN, JACQUELIN, LEMOINE